



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 005 221 A1** 2005.08.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 005 221.2**

(22) Anmeldetag: **03.02.2004**

(43) Offenlegungstag: **18.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 83/04**
C08J 3/20, C08K 3/36

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Meyer, Jürgen, Dr., 63811 Stockstadt, DE; Scholz,
Mario, Dr., 63584 Gründau, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymer-Mischungen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymer-Mischungen für fließfähige RTV2-Silicon-Massen durch Vermischen und Homogenisieren von 60 Gew.-% eines flüssigen Polyorgano-Siloxans und 10 bis 40 Gew.-% einer hydrophoben, strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäure.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymer-AEROSIL®-Mischungen für RTV2-Silicon-Massen mit niedriger Fließgrenze, wobei hydrophobes strukturmodifiziertes AEROSIL® in Siliconpolymer eingearbeitet wird. Diese Massen haben im unvernetzten Zustand eine niedrige Fließgrenze und weisen eine niedrige Viskosität auf.

[0002] Siliconpolymer- Feststoff-Mischungen, die aus flüssigen Polysiloxanen und festen Füllstoffen besteht, sind bekannt. Die unvernetzten Mischungen können durch Zugabe von Vernetzungsmitteln in den gummielastischen Zustand überführt werden. Die Vernetzungsreaktionen können bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen durchgeführt und durch Katalysatoren beschleunigt werden. In Abhängigkeit von der jeweiligen Vernetzungsart und der beabsichtigten Anwendung können 1- oder 2-Komponenten-Systeme hergestellt werden, die durch Polyadditions-, Polykondensations- oder Radikalreaktionen vernetzen.

[0003] Zur Herstellung der Mischung wird häufig die sogenannte Masterbatchmethode genutzt, um den Füllstoff in einer Teilmenge Polyorganosiloxan optimal zu dispergieren (US 6323262). Die so hergestellte hochviskose, teilweise plastische Vormischung wird mit weiterem Polyorganosiloxan soweit verdünnt, dass eine leicht verarbeitbare Mischung entsteht (s. Masterbatchverfahren, Handbuch der Kautschuktechnologie, W. Hofmann, H. Gupta, 2001).

[0004] Bei RTV1-Massen (bei Raumtemperatur vernetzende 1-Komponenten-Systeme), LSR-Systemen (Liquid Silicon Rubber = Flüssigsilikonkautschuk) oder HTV-Compounds (Hochtemperaturvernetzender Siliconkautschuk) werden die unvernetzten Siliconpolymer-Feststoffmischungen pneumatisch oder hydraulisch aus Behältern ausgepresst oder mit anderen Fördereinrichtungen transportiert, vermischt und dosiert. Die Verarbeitung großer Produktmengen je Zeiteinheit erfordert bei diesen Anwendungen, dass die Massen hohe Auspressraten aufweisen sollen. Aus physikalischer Sicht bedeutet die Forderung nach hohen Auspressraten, dass die Massen unter den Verarbeitungsbedingungen, das heißt bei der Einwirkung hoher Scherkräfte, niedrige Viskositäten aufweisen müssen (DE 19800022 A1, US 6359098, US 6172150). Trotz des Einsatzes von oberflächenbehandelten Kieselsäuren bzw. deren Behandlung in-situ nach bekannten Verfahren (DE 19943666 A1, US 6331588) werden durch die hochdispersen Kieselsäuren die Viskositäten der unvernetzten Ausgangsmischungen sehr stark erhöht. Damit sind der Verbesserung der Gummifestigkeit durch Erhöhung des Kieselsäureanteils in Siliconkautschukmischungen Grenzen gesetzt, denn Mischungen mit zu hohem Kieselsäuregehalt können wegen zu hoher Mischungsviskositäten nicht mehr verarbeitet werden.

[0005] Auch fließfähige RTV2-Abformmaterialien (bei Raumtemperatur vernetzende 2-Komponenten-Systeme) müssen nach der Aushärtung mechanisch sehr belastbar sein, um möglichst viele Abformungen durchführen zu können. Insbesondere hier wirkt ein hoher Gehalt an pyrogener Kieselsäure in der Siliconkautschukmischung der gewünschten leichten Verarbeitbarkeit des unvernetzten Materials entgegen. RTV2-Abformmaterialien werden erhalten, wenn die drei Grundbestandteile der Rezeptur (Siliconpolymer mit vernetzungsfähigen Gruppen, Vernetzungsmittel und Katalysator) so auf zwei Komponenten aufgeteilt werden, dass lagerstabile Systeme entstehen. Je nach Vernetzungsart kann dabei der Katalysator mit dem Polymeren oder mit dem Vernetzungsmittel kombiniert werden. Üblicherweise wird so verfahren, dass eine Grundmasse aus vernetzbarem Siliconpolymer und pyrogener Kieselsäure hergestellt wird und die zweite Komponente das Vernetzungsmittel enthält.

[0006] Im Unterschied zu den oben genannten Siliconkautschukmischungen, die bei der Verarbeitung hohe Auspressraten und damit niedrige Viskositäten bei hohen Schergefällen aufweisen sollen, müssen RTV2-Abformmaterialien bei der Anwendung ohne Einwirkung von starken Scherkräften frei fließen.

[0007] Die Fähigkeit von Siliconkautschukmischungen, frei zu fließen, lässt sich sehr gut mit dem messtechnisch erfassbaren Kennwert der Fließgrenze beschreiben. Die Fließgrenze ist die Mindestschubspannung, die aufgewendet werden muss, damit ein Stoff fließt (RÖMPP Chemie Lexikon, 9. Auflage 1990, Thieme Verlag, Stuttgart, Band 2, Seite 1383). Mischungen mit hoher Fließgrenze weisen eine schlechte Fließfähigkeit auf und Mischungen mit niedriger Fließgrenze eine gute Fließfähigkeit. Die Größe der Fließgrenze ist dabei unabhängig von der jeweiligen Viskosität bei verschiedenen Schergefällen. Es ist beispielsweise möglich, dass eine Mischung mit relativ hoher Viskosität wesentlich besser fließt, wenn sie eine niedrige Fließgrenze aufweist, als eine Vergleichsmischung mit niedriger Viskosität, die gleichzeitig aber eine wesentlich höhere Fließgrenze aufweist. Optimal wäre ein System, das bei niedriger Fließgrenze eine niedrige Viskosität aufweist, sodass hohe Füllgrade an pyrogener Kieselsäure erreicht werden können, wobei die Kieselsäure nicht in situ hydrophobiert und im Masterbatchverfahren rückverdünnt werden muss.

[0008] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymer-Feststoff-Mischung für fließfähige RTV2-Silicon-Massen mit niedriger Fließgrenze und Viskosität bereitzustellen, wobei auf das Masterbatchverfahren und die in-situ Hydrophobierung verzichtet werden kann.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymeren-Feststoff-Mischungen für fließfähige RTV2-Silicon-Massen mit niedriger Fließgrenze, bei welchem die Siliconpolymer-Feststoff-Mischung erhalten wird durch Vermischen und Homogenisieren von 60 Gew.-% mindestens eines flüssigen linearen und/oder verzweigten Polyorganosiloxanes mit einer Viskosität von 0,01 bis 1.000 Pas, 10 bis 40 Gew.-% einer hydrophoben strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäure.

[0010] Als Polyorganosiloxan können alle zur Herstellung von Silicon-Massen bekannten Verbindungen, wie lineare und/oder verzweigte flüssige Siloxane, mit oder ohne vernetzungsfähige Gruppen, eingesetzt werden.

[0011] So ist es möglich, vernetzungsfähige Gruppen aufweisende Polyorganosiloxane und/oder keine vernetzungsfähige Gruppen aufweisende Polyorganosiloxane zu verwenden. Beispiele für vernetzungsfähige Gruppen sind siliziumgebundene Hydroxy-, Alkoxy- und/oder Vinylgruppen und/oder Wasserstoff. Bevorzugt werden Polyorganosiloxane mit OH-Gruppen für durch Kondensationsreaktion vernetzende Systeme und Siloxane mit Vinylgruppen für durch Additionsreaktion vernetzende Systeme eingesetzt. Als nicht vernetzend wirkende Gruppen können Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl- oder Ethylreste oder auch Phenylreste gebunden sein. Als verzweigte Polyorganosiloxane können flüssige Verbindungen eingesetzt werden, die neben mono- und/oder difunktionellen Silizium-Einheiten auch tri- und/oder tetrafunktionelle Einheiten aufweisen. Gemische verschiedener Polyorganosiloxane können ebenfalls eingesetzt werden.

[0012] Die Verwendung von Polyorganosiloxanen, welche ganz oder teilweise aus mono(M)- und tetra(Q)funktionalen Einheiten bestehen und vernetzungsfähig oder keine vernetzungsfähige Gruppen aufweisen, ist ebenfalls möglich. Insbesondere für die Erniedrigung der Fließgrenze ist die Verwendung einer sogenannten MQ-Harze vorteilhaft, die beispielsweise fluorhaltige Gruppen aufweisen können. Das Verhältnis der verschiedenen Funktionalitäten wird dabei so gewählt, dass das Polymer bei Raumtemperatur flüssig ist.

[0013] Als silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäuren können Kieselsäuren verwendet werden, welche gekennzeichnet sind durch auf der Oberfläche fixierte Gruppen, wobei die Gruppen Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n = 2-18$), bevorzugt Octylsilyl und/oder Hexadecylsilyl sind.

[0014] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren kann die folgende physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

BET-Oberfläche m^2/g :	25 – 400
Mittlere Größe der Primärteilchen nm:	5 – 50
pH-Wert:	3 – 10
Kohlenstoffgehalt %:	0,1 – 25
DBP-Zahl %:	Die DBP-Zahl ist um mindestens 10 % kleiner als die DBP-Zahl der entsprechenden silanisierten, nicht strukturmodifizierten Kieselsäure. Bei sehr starker Strukturmodifizierung kann die Struktur so abgebaut werden, dass die DBP-Zahl nicht mehr bestimmt werden kann.

[0015] Als pyrogen hergestellte Kieselsäure kann eine auf hochtemperaturhydrolytischem Wege aus SiCl_4 + H_2 und O_2 hergestellte Kieselsäure verwendet werden.

[0016] Insbesondere kann eine temperaturhydrolytisch hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden, die die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

Tabelle 1

	hydrophil							
	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600
Verhalten gegenüber Wasser								
Aussehen	lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET ¹⁾ m ² /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50
Mittlere Größe der nm	20	16	14	12	7	7	40	40
Primärteilchen								
Stampfdichte ²⁾ normale Ware g/l verdichtete Ware g/l (Zusatz "V")	ca. 80 -	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 130 -	ca. 60 -
Trocknungsverlust ³⁾ (2 Stunden bei 1000 °C) % bei Verlassen des Lieferwerkes	< 1,0	< 1,5	< 0,5 ⁹⁾	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 2,5
Glühverlust ^{4) 7)} (2 Stunden bei 1000 °C)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2,5	< 1	< 2,5
pH-Wert ⁵⁾ (in 4 %iger wäßriger Dispersion)	3,6-4,5	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO ₂ ⁸⁾ %	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,08	< 0,05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,003
TiO ₂ ⁸⁾ %	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
HCl ^{8) 9)} %	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Siebrückstand ⁶⁾ % (Nach Mocker, 45 µm)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,2	< 0,05

- | | |
|--|--|
| 1) in Anlehnung an DIN 66131 | 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20 |
| 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt) | 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz |
| 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21 | 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C gegläute Substanz |
| 4) in Anlehnung an DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23 | 9) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes |
| 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24 | |

Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt. Sie werden unter anderem beschrieben in: Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462.

[0017] Die pyrogen hergestellten Kieselsäuren werden mit einer Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei $n = 2$ bis 18 und $R = \text{Alkyl-}$, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder ähnliches bedeuten, behandelt.

[0018] Insbesondere können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

Silan I $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan)

Silan II $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$ (Octyltrimethoxysilan)

[0019] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren können hergestellt werden, indem man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die Kieselsäuren gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung (Organosilan) aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden tempert, strukturmodifizierte und/oder gegebenenfalls nachvermahlt. Gegebenenfalls kann eine weitere Temperung nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung erfolgen.

[0020] Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen.. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

[0021] Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein.

[0022] Das eingesetzte Organosilan kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

[0023] Die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel unter Stickstoff, durchgeführt werden.

[0024] Die erfindungsgemäß einsetzbaren, mit Silan I silanisierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen vor der Strukturmodifizierung die in Tabelle 2 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

Tabelle 2

Edukt	A 90	A 130	A 150	A 200	A 300	A 380	OX 50	TT 600
Mittlere Größe der Primärteilchen [nm]	20	16	14	12	7	7	40	40
Oberfläche nach BET [m ² /g]	40 - 90	60 - 130	75 - 150	100 - 200	150 - 300	200 - 380	20 - 50	100 - 250
Stampfdichte [g/l]	40 - 140	40 - 140	40 - 140	40 - 140	40 - 140	40 - 140	40 - 140	40 - 140
Trocknungsverlust [%]	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Glühverlust [%]	0,1 - 10	0,1 - 10	0,1 - 10	0,5 - 15	0,5 - 20	0,5 - 25	0,1 - 10	0,1 - 20
C-Gehalt [%]	0,1 - 10	0,1 - 10	0,1 - 10	0,5 - 15	0,5 - 20	0,1 - 25	0,1 - 10	0,5 - 20
pH-Wert	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5	3,5 - 5,5

[0025] Der Anteil an Kieselsäuren in der Gesamt-RTV2-Silicon-Masse beträgt mindestens 20 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Polyorganosiloxan. Gehalte zwischen 20 und 30 Gew.-% sind bevorzugt, da bei einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% die mechanische Festigkeit des Elastomeren oft zu gering ist und bei einem Anteil oberhalb 30 Gew.-% die Fließfähigkeit der Mischung nicht immer gewährleistet werden kann.

[0026] Vor, während oder nach der Kieselsäureeinarbeitung können beliebige weitere, für den jeweiligen An-

wendungszweck spezifische Additive zugesetzt werden. Dazu gehören beispielsweise Pigmente, wenig oder nicht verstärkende Füllstoffe oder auch Weichmacher und Stabilisatoren.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Siliconpolymer-AEROSIL®-Mischungen mit niedriger Fließgrenze erfolgt durch Vermischen und Homogenisieren der einzelnen Mischungsbestandteile. Dies kann in einem oder verschiedenen Mischaggregaten erfolgen. Bevorzugt ist das Homogenisieren in einem Mischaggregat der Art eines Planetendissolvers.

[0028] Nach dem Homogenisieren kann rezepturgemäß weiteres Organopolysiloxan, welches vernetzungsfähige Gruppen und/oder keine vernetzungsfähige Gruppen aufweist, zugegeben werden, um die für die weitere Verarbeitung notwendige Fließfähigkeit und Reaktivität der Mischung einzustellen.

[0029] Zwingend für die spätere Verwendbarkeit der Mischung ist, dass Polyorganosiloxane mit vernetzungsfähigen Gruppen enthalten sind, diese können entweder bei der Einarbeitung der Kieselsäure und/oder bei der Einstellung der fließfähigen Mischung zugesetzt werden. Als Mischaggregate zur Einarbeitung von weiteren Polyorganosiloxan sind die gleichen, die auch für das Vermischen und Homogenisieren verwendet werden können, geeignet, wie verschiedenartig konstruierte Dissolver mit Planetenrührwerken.

[0030] Völlig überraschend wurde gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Siliconpolymer-AEROSIL®-Mischungen herstellbar sind, die im unvernetzten Zustand eine niedrige Fließgrenze aufweisen, ohne eine in-situ Hydrophobierung und das Masterbatchverfahren durchzuführen.

Beispiele Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäure

[0031] Die eingesetzten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind, auf.

[0032] Als Organosilane wird die folgende Verbindung der allgemeinen Formel $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ eingesetzt:



[0033] Die Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen zunächst mit Wasser und anschließend mit Organosilan besprüht.

[0034] Nachdem das Besprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 Minuten nachgemischt und anschließend 1 bis 3 Stunden bei 100 bis 160 °C getempert. Die Temperung kann auch unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

[0035] Die einzelnen Reaktionsbedingungen können der Tabelle 3 entnommen werden.

[0036] Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselsäuren sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Aerosil	Silan	Silanmenge (g/100 g Aerosil)	Wassermenge (/100 g Aerosil)	Ethanolmenge (g/100 g Aerosil)	Temperaturzeit (h)	Temperatur temperatur (°C)
1	A 300	Silan I	1	0	9	2	120
2	A 200	Silan I	2,5	0	0	2	140
3	A 200	Silan I	20	5	0	2	140
4	A 200	Silan I	10	2,5	0	2	140
5	A 200	Silan I	5	1,25	0	2	140
6	A 200	Silan I	2,5	1,25	0	2	140

Tabelle 4

Beispiel	pH-Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Oberfläche (m ² /g)	Trocknungs- verlust (%)	Glühverlust (%)
1	4,3	50	1,3	253	0,4	1,8
2	4,4	49	1,7	176	0,3	2,5
3	4,6	68	10,1	116	0,6	12,7
4	4,5	72	5,7	144	0,6	7,1
5	4,7	52	2,6	167	0,6	3,4
6	4,5	51	1,9	171	0,7	2,5

Herstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kieselsäuren

[0037] Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren: Die Kieselsäuren, die wie in EP 0 672 731 beschrieben hergestellt werden können, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

[0038] Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperatur kann unter Schutzgas, zum Beispiel

Stickstoff erfolgen.

Tabelle 5 Übersicht über die Herstellung der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Oberflächlich fixierte Gruppe	Strukturmodifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung	Temperung nach Nachvermahlung
Vergleichskieselsäure 1	Hexadecylsilyl	Nein	-	-
Kieselsäuren 1	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 2	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Ja
Kieselsäuren 3	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 4	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 5	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 6	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Daten der erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren (Beispiele) und der Vergleichskieselsäuren

Bezeichnung	Stampf- dichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glüh- verlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP- Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]
Vergleichskieselsäure 1	57	0,5	1,8	4,6	1,2	302	195
Kieselsäuren 1	137	0,7	1,9	4,9	1,3	217	193
Kieselsäuren 2	118	0,7	2,3	5,1	1,3	228	176
Kieselsäuren 3	113	1,3	2,2	5,1	1,4	221	193
Kieselsäuren 4	123	0,7	2,6	6,0	1,4	208	197
Kieselsäuren 5	146	1,1	2,3	5,8	1,4	182	195
Kieselsäuren 6	165	0,9	2,6	4,8	1,4	168	195

Herstellung der Silikonpolymer-Mischungen

Allgemeine Versuchsbeschreibung:

Ausführungsbeispiel

[0039] Die Herstellung der Mischungen erfolgte mit einem Labordissolver.

Formulierung:

70-95 %	Siliconpolymer	Silopren C 5 (Bayer AG)
5-30 %	Kieselsäure	

Geräte:

– Dissolver

Scheibendurchmesser:

d = 70mm

Drehzahl

n = 500/3000 Upm

Herstellung der Formulierung:

[0040] Das Siliconpolymer Silopren C5 wird in das Rührgefäß eingewogen und die Dissolverzscheibe so weit eingetaucht, dass die oberen Zacken der Dissolverzscheibe gerade noch von dem Polymer bedeckt sind. Dann werden bei einer Geschwindigkeit n = 500 die entsprechende Masse an Kieselsäure eingearbeitet.

[0041] Sobald die Kieselsäure vollständig eingearbeitet ist, wird die Geschwindigkeit auf n = 3000 Upm erhöht und 5 Minuten unter Kühlung dispergiert. Anschließend wird die Mischung im Vakuumschrank entlüftet und abkühlen lassen.

Beispiel 1:

[0042] Die Vergleichskieselsäure 1 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (5 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung und auch nach 24h Alterung bei 60°C liegt die Fließgrenze niedrig, die Viskosität liegt bei 28 Pas, nach der Alterung ist sie auf 44 Pas angestiegen.

Beispiel 2:

[0043] Die Versuchskieselsäure KS 6 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (5 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung und auch nach Alterung 24h bei 60°C kann keine Fließgrenze ermittelt werden. Die Viskosität liegt bei 8 Pas, nach der Alterung ebenfalls 8 Pas.

Beispiel 3:

[0044] Die Vergleichskieselsäure 1 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (10 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung und auch nach 24h Alterung bei 60°C liegt die Fließgrenze 6 Pa. Die Viskosität liegt bei 87 Pas, nach der Alterung ist sie auf 136 Pas angestiegen.

Beispiel 4:

[0045] Die Versuchskieselsäure KS 6 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (10 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung liegt die Fließgrenze bei 3 Pa und nach 24h bei 60 °C Alterung bei 7 Pa. Die Viskosität liegt bei 20 Pas, nach der Alterung erhöht sie sich unwesentlich auf 23 Pas.

Beispiel 5:

[0046] Der Versuch die Vergleichskieselsäure 1 gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (20 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan einzuarbeiten misslingt, da aufgrund der hohen Viskosität eine Dispergierung nicht mehr möglich ist.

Beispiel 6:

[0047] Die Versuchskieselsäure KS 6 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (20 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung liegt die Fließgrenze bei 12 Pa und nach 24h bei 60 °C Alterung bei 9 Pa. Die Viskosität liegt bei 63 Pas, nach der Alterung erhöht sie sich etwas auf 76 Pas.

Beispiel 7:

[0048] Der Versuch die Vergleichskieselsäure 1 gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (30 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan einzuarbeiten misslingt, da aufgrund der hohen Viskosität eine Dispergierung nicht mehr möglich ist.

Beispiel 8:

[0049] Die Versuchskieselsäure KS 6 wird gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.o.) (30 Gew.-%) in das Polyorganosiloxan eingearbeitet. Nach Einarbeitung liegt die Fließgrenze bei 12 Pa und nach 24h bei 60 °C Alterung bei 12 Pa. Die Viskosität liegt bei 160 Pas, nach der Alterung erhöht sie sich auf 225 Pas.

[0050] Die Beispiele zeigen, dass durch die Strukturmodifizierung der Vergleichskieselsäure 1 Kieselsäuren erhalten werden, die selbst bei hohen Füllgraden niedrige Viskositäten aufweisen und dabei die Fließgrenze nur unwesentlich ansteigt.

Tabelle 7: Analytische Daten der Versuchskieselsäure

Name	Edukt	Vermahlung	TV [%]	GV [%]	pH	C [%]	DBP [%]	BET [m ² /g]	SD [g/l]
KS 6	Vergleichs-kieselsäure 1	ja	0,9	2,6	4,8	1,4	168	195	165

Tabelle 8: Rheologische Eigenschaften der Kieselsäuren in Organopolysiloxan

Beispiel	Kieselsäure	Fließgrenze		Viskosität	
Nr	Lot.-Nr.	0h	24h	0h	24h

5 % Kieselsäure

1	Vergleichskieselsäure 1	<5	<5	28	44
2	KS 6	0	0	8	8

10 % Kieselsäure

3	Vergleichskieselsäure 1	6	6	87	136
4	VKS 6	<5	7	20	23

20 % Kieselsäure

5	Vergleichskieselsäure 1	*	*	*	*
6	KS 6	12	9	63	76

30 % Kieselsäure

7	Vergleichskieselsäure 1	*	*	*	*
8	KS 6	12	12	160	225

*Die rheologischen Eigenschaften des Eduktes konnten nicht ermittelt werden, da sie derartig hoch und damit außerhalb der Meßmöglichkeit der Rheometers (Haake RS 1) lagen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Siliconpolymer-Mischungen für fließfähige RTV2-Silicon-Massen mit niedriger Fließgrenze, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silicon-Feststoff-Mischungen erhalten wird durch Vermischen und Homogenisieren von

- a) 60 Gew.-% mindestens eines flüssigen linearen und/oder verzweigten Polyorganosiloxanes mit einer Viskosität von 0,01 bis 1.000 Pas,
- b) 10 bis 40 Gew.-% einer hydrophoben, strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen